

УДК 541.6+546.284

ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОПОР В БИМОДАЛЬНОМ СИЛИКАТЕ, СИНТЕЗИРОВАННОМ НА ТЕМПЛАТЕ ИЗ БЛОЧНОГО СОПОЛИМЕРА P123

© 2019 г. И. В. Постнова^{1,2}, Li-Jen Chen³, Ю. А. Щипунов^{2, *}

¹Дальневосточный федеральный университет
Россия 690950 Владивосток, ул. Октябрьская, 27

²Институт химии ДВО РАН
Россия 690022 Владивосток, проспект 100 лет Владивостоку, 159

³Department of Chemical Engineering, National Taiwan University
Taipei 106-17, Taiwan

*e-mail: YAS@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 04.10.2018 г.

После доработки 26.10.2018 г.

Принята к публикации 01.11.2018 г.

Механизмы формирования мезопористой структуры в материалах, получаемых золь–гель синтезом, изучены *in situ* достаточно подробно различными методами. Исследование макропор обычно проводится после завершения процесса. Выяснение кинетики их образования сталкивается с методическими проблемами, которые к настоящему времени не решены. В работе предложен простой метод для изучения формирования макропор в силикате, который синтезируется по протоколу, предложенному для SBA-15, с использованием двух разных прекурсоров на темплате из блоксополимера P123. В обоих случаях получаются бимодальные материалы, один из которых имеет регулярную мезопористую структуру SBA-15, а в другом она отсутствует. Метод заключается в отборе проб из реакционной смеси на всем протяжении процесса, которые наносятся на поверхность стеклянной пластины, а затем термически обрабатываются для удаления растворителей и P123-темплата. Путем анализа серии изображений установлено, что формирование макропор в силикате, не содержащем регулярных мезопор, проходит через фазовое расслоение по бинадальному механизму. Обсуждаются также особенности образования макропористой структуры при синтезе SBA-15, в случае которого быстро протекающий фазовый переход происходит по спинодальному механизму.

DOI: 10.1134/S0023291219020137

ВВЕДЕНИЕ

Мезопористые материалы с регулярной структурой получили широкое распространение, включая такие области, как сорбция, катализ, фильтрация, источники тока, доставка лекарств, фотоника [1–10]. Их применение основано на высокой удельной поверхностной площади пор, которая может достигать 1500 см²/г. Небольшой диаметр пор делает, однако, внутренний объем плохо доступным для веществ из-за замедленной диффузии. Для ускорения и увеличения эффективности транспортных процессов в структуру материалов вводятся макропоры. В этом случае облегчается подвод и отвод веществ к мезопорам, функционализация материала и его регенерация после проведения тех или иных целевых процессов. Материалы, содержащие поры обоих типов, получили название бимодальных. Об их высокой практической значимости и интересе к ним сви-

детельствует ряд недавних обстоятельных обзоров [4, 11–16].

Одним из хорошо известных и востребованных мезопористых силикатных материалов является SBA-15, аббревиатура которого происходит от Santa-Barbara Amorphous¹. В настоящее время он производится рядом небольших компаний, поскольку находит самое разнообразное применение, отмеченное выше. Синтез SBA-15 часто проводится с применением тетраэтоксисилана (рис. 1а), хорошо известного в литературе под сокращением TEOS [10, 17]. Мезопористый матери-

¹ При золь–гель синтезе образуются поликремневые кислоты, которые при высушивании и прокаливании при температуре до 600°C частично теряют воду. Их в русскоязычной литературе часто называют кремнеземами, хотя в полной мере они к ним не относятся. Поэтому мы в статье используем термин “силикат”, который достаточно часто встречается применительно к таким материалам в англоязычной литературе.

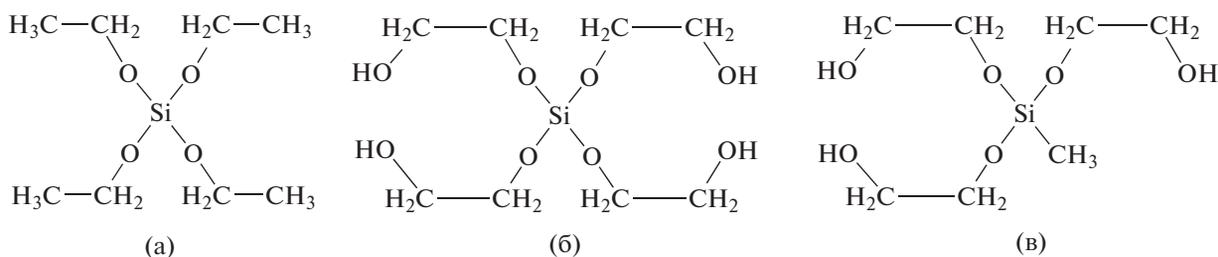


Рис. 1. Прекурсоры: (а) тетраэтоксисилан (ТЕОС), содержит остатки этилового спирта, (б) тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат (ТНЕОС) содержит остатки этиленгликоля и (в) трис(2-гидроксиэтокс)метилсилан (ТНЕОМС), содержит три остатка этиленгликоля и метильную группу, связанную непосредственно с атомом кремния.

ал формируется в виде осадка, что создает ряд ограничений для его использования. Нами было показано [18], что исключить осаждение можно, заменив прекурсор. Вместо ТЕОС был взят тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат, для которого предложена аббревиатура ТНЕОС. Различие между двумя прекурсорами заключается в замене остатков спирта на этиленгликоль (рис. 1б). Синтезированный на основе ТНЕОС силикат имеет такую же регулярную структуру с гексагонально упакованными параллельными цилиндрическими мезопорами, как и SBA-15, что позволило отнести его к этому типу материалов. Замена ТЕОС на ТНЕОС позволила получить монолитные материалы с регулируемой формой и размерами, что имеет важное практическое значение.

Необходимо отметить, что наряду с регулярными мезопорами в SBA-15 образовывались также макропоры [18]. Это означает, что в ходе синтеза с использованием ТНЕОС получается бимодальный материал. Формирование мезо/макропористой структуры также является отличительной особенностью данного прекурсора.

С целью регулирования гидрофильности и гидрофобизации поверхности мезопор в нашей работе [19] вместо ТНЕОС был взят новый прекурсор трис(2-гидроксиэтокс)метилсилан (ТНЕОМС). Как видно из структурной формулы, приведенной на рис. 1в, его молекула содержит только три остатка этиленгликоля и одну метильную группу, присоединенную непосредственно к атому кремния. Последняя гидролитически не отделяется при проведении синтеза, выстилает поверхность образующихся пор. Детальные исследования, проведенные с обоими прекурсорами [20], показали, что в присутствии ТНЕОМС формируется мезопористый материал с нерегулярной структурой. Мезопоры имели небольшую площадь поверхности. Макропоры в синтезированном силикате образовывались, как и в предыдущем случае, но они были значительно большего размера. Варьирование соотношения ТНЕОС и ТНЕОМС в смеси, названное методом двух прекурсоров, позволило управлять регулярной

структурой материала, размерами, удельной поверхностью и объемом как мезопор, так и макропор [20].

Следует отметить, что особенности формирования SBA-15 на наноразмерном уровне выяснены самым подробным образом. Исследования проводились с применением малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния с разрешением по времени, что позволило проследить за трансформацией мезопористой структуры *in situ* [21–23]. Эти методы, однако, не могут применяться для изучения макропор. Выяснение структурной организации материалов на микроскопическом уровне представляет значительные трудности. В настоящее время практически отсутствуют методические подходы, которые можно было бы применить для выяснения механизма формирования, развития и трансформации макропористой структуры силиката во времени. Ртутная порозиметрия и просвечивающая электронная микроскопия, которые используются для оценки макропористости, требуют специальной длительной подготовки образца, а применение оптических методов сталкивается с проблемой исчезновения прозрачности после смешения реагентов. Оптические методы могут использоваться на начальных стадиях золь–гель синтеза и только для тонких слоев [24]. Возможен подход, в котором образцы замораживаются, а реплики со срезов изучаются с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Нам известна только работа Talmon с соавт. [25], которые применили его на разных стадиях формирования SBA-15, но они уделили основное внимание только мезопористой структуре и ее развитию во времени.

В настоящей работе предложен простой метод, не требующий дорогостоящего оборудования, для выяснения механизма формирования макропор в силикате, синтезированном в растворах ТНЕОС и ТНЕОМС. Это делается с помощью тонких пленок. Они формируются нанесением небольшого количества раствора, отобранного из реакционной смеси через разные промежутки времени, на стеклянную пластинку. Сопоставле-

ние структуры пленок, получаемых на конечных стадиях синтеза, с образцами SBA-15 выявило достаточно хорошее соответствие двумерных систем трехмерным, что позволило ожидать такого же согласия и на промежуточных стадиях процесса. На основании наблюдаемых структурных переходов предложен механизм образования и развития макропор.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Блочный сополимер P123, прекурсоры TEOS и триметоксиметилсилан, растворители этиленгликоль и глицерин приобретены в компании Aldrich. Они не подвергались дополнительной очистке. Прекурсоры THEOS и THEOMS синтезированы замещением остатков этанола и метанола, соответственно, в TEOS и триметоксиметилсилане на этиленгликоль в соответствии с методом, описанным ранее [9].

Синтез SBA-15 и полиметилсилесквиоксана

Подробное описание методик дается в наших работах [18–20]. Исходные растворы готовили растворением блоксополимера P123 в смеси деионизованной воды с глицерином. На следующий день в них вводили рассчитанное количество прекурсора и затем интенсивно перемешивали на магнитной мешалке несколько минут. Реакционные смеси состояли из 10 мас. % P123, 20 мас. % глицерина и 30 мас. % THEOS или THEOMS. Отверждение (гелеобразование) в растворах, содержащих THEOS, наступало через 10–15 мин, а в содержащих THEOMS – через 2–3 дня. Их отставляли на 5 дней при комнатной температуре, а затем на 3–4 дня при 40°C для испарения части воды. На заключительной стадии блочный сополимер, глицерин и этиленгликоль, выделившийся при гидролизе прекурсоров, удаляли отжигом образцов при 500°C на протяжении 5 ч. Нагрев до этой температуры осуществляли со скоростью 5 град/мин с остановкой при 100°C на 60 мин.

Формирование покрытия

Поверхность стеклянных пластин тщательно очищали от возможных загрязнений. Сначала их промывали этанолом, остатки которого смывали водой, а затем обрабатывали свежеприготовленной смесью концентрированной серной кислоты и 30%-го раствора перекиси водорода (70/30 по объему) в течение 15 мин. Завершила очистку десятикратная промывка деионизованной водой.

Покрытия наносили на свежеччищенную поверхность стеклянных пластин. Для этого отбирали несколько капель реакционной смеси через разные промежутки времени после добавления прекурсора. Их помещали на поверхность пла-

стин, которые затем подвергали “двумерному” центрифугированию (spin-coating) для достижения равномерного распределения вещества капли по поверхности и формирования однородной по толщине тонкой пленки. Скорость вращения составляла 800 об./мин, а продолжительность – 30 с. Эти условия были подобраны в ходе предварительных экспериментов.

Образцы сразу после нанесения покрытия помещали в сушильный шкаф с температурой 100°C для частичного удаления растворителей (главным образом воды). Центрифугирование и последующий нагрев приводили к их испарению и резкому возрастанию вязкости. Таким образом достигалась остановка процессов, протекающих в реакционной системе, и, следовательно, сохранялась та структура, которая была на стадии отбора пробы. Она в полной степени выявлялась после полного удаления органической составляющей в ходе отжига в муфельной печи при 600°C на протяжении 5 ч.

Электронная микроскопия

Изучение мезопористой структуры синтезированных образцов на наноразмерном уровне проводилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения JEM-2010 (JEOL, Япония). Образцы готовили в виде тонких порошков растиранием в агатовой ступке, небольшое количество которых затем диспергировали в ацетоне на ультразвуковой бане. Одну или две капли полученной дисперсии наносили на медную сетку и затем высушивали в струе теплого воздуха.

Морфология образцов изучена с помощью автотомографического сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6700F (JEOL, Япония). Небольшие кусочки образцов помещали на специальные обзорные столики из комплекта к микроскопу, на которых их закрепляли посредством электропроводящего скотча. Верхний слой с образцов удаляли скалыванием, а на полученную поверхность наносили наноразмерное покрытие из тетраоксида осмия.

Оптическая микроскопия

Покрытия на стеклянных пластинах изучены с помощью оптического микроскопа Olympus VXFМ. Делали серию снимков каждого образца с разным увеличением – от пяти- до стократного. Их анализ на разных размерных уровнях позволил прояснить особенности формирования покрытия на различных стадиях образования силиката.

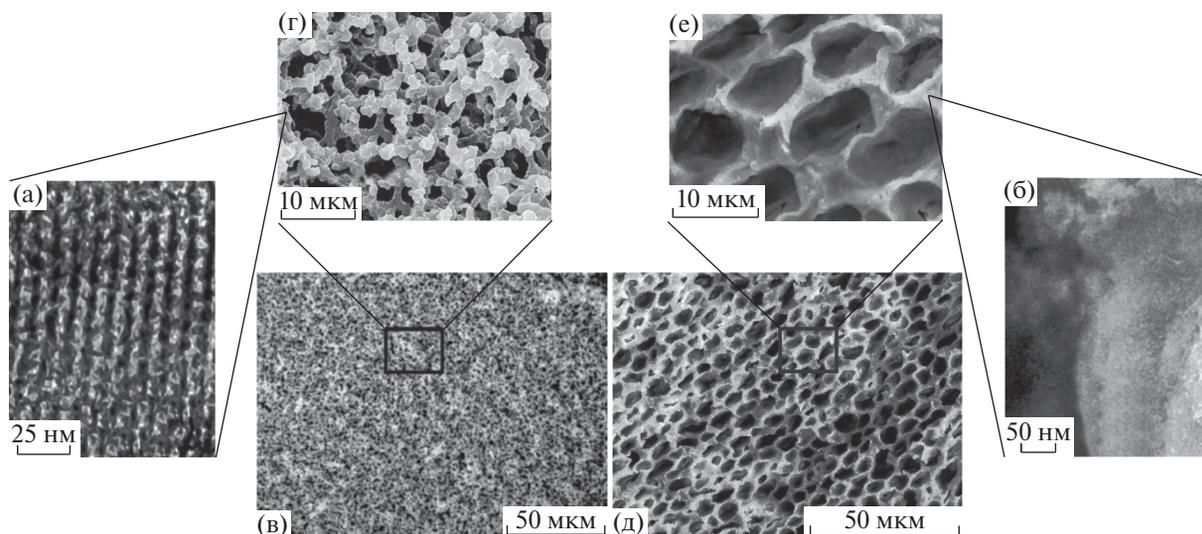


Рис. 2. Полученные в ПЭМ (а, б) и в СЭМ (в–е) изображения SBA-15 (а, в, г) и полиметилсилсесквиоксана (б, д, е), синтезированных с помощью TNEOS и TNEOMS соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Механизм формирования мезопористой структуры SBA-15

Синтез SBA-15 можно провести только в присутствии трехблочного сополимера P123 [26, 27]. Он выступает в качестве темплата, определяющего регулярную структуру мезопор в силикате. P123 состоит из двух полиэтиленоксидных и одного полипропиленоксидного блоков. Его формулу можно представить в виде $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, где EO и PO – звенья этиленоксида и пропиленоксида соответственно [28, 29]. Трехблочный сополимер находится в исходном растворе в виде сферических мицелл, но при добавлении прекурсора образует гексагональную жидкокристаллическую структуру, которая и выступает в качестве темплата. Трансформация мицеллярной фазы в жидкокристаллическую мезофазу подтверждается измерениями *in situ* рентгеновского и нейтронного рассеяния [21–23] и наличием параллельно расположенных цилиндрических пор, выявляемых при структурных исследованиях SBA-15 [10, 22, 23, 25, 30]. Замена прекурсора TEOS на TNEOS не вызывает существенных изменений в регулярной мезопористой структуре получаемого материала. В качестве иллюстрации на рис. 2а приведена микрофотография образца, сделанная с помощью ПЭМ. На ней хорошо видны параллельно расположенные мезопоры. Их характеристики в полной мере соответствуют тем, которые получены в синтезах с TEOS [18, 20].

Согласно концепции “кооперативной самосборки” (cooperative self-assembly), предложенной Stucky с сотр. в 1998 г. в работе, в которой впервые был описан синтез SBA-15 [29], трансформация

мицелл запускается введением прекурсора. Продукты его гидролиза адсорбируются на мицеллах в области остатков полиэтиленгликоля, что приводит к структурным перестройкам. Считается, что фазовые изменения сопровождаются, как минимум, двумя переходами, включая объединение сферических мицелл в стержнеобразные/цилиндрические и их последующую самоорганизацию в гексагональную мезофазу [9, 21, 23, 25, 29, 30]. Концепция строится на более общем механизме, разработанном Beck с соавт. в 1992 г. [31].

Наши детальные исследования не подтвердили в полной мере концепцию “кооперативной самосборки” [32, 33]. Анализ экспериментальных данных включал изображения и рентгенограммы, полученные с помощью ПЭМ и малоуглового рентгеновского рассеяния соответственно. Он показал, что переход совершается также в две основные стадии. Сначала происходит ассоциация сферических мицелл, а затем их однонаправленное слияние в цилиндрические агрегаты. При этом ассоциация приводит к фазовому расслоению, что обсуждается ниже, а формирование гексагональной мезофазы обуславливает гексагональная упаковка сферических мицелл.

Отмеченные перестройки и формирование силиката типа SBA-15 происходят в системах с TEOS или TNEOS. Замена последнего на прекурсор с метильной группой, т.е. на TNEOMS, приводит к существенному изменению процессов, протекающих в реакционной системе. На это указывает отсутствие регулярной структуры у образующегося материала. На снимке на рис. 2б видны, скорее, фракталы, сформированные слившимися силикатными наночастицами, что характерно для материалов, синтезированных золь–

гель методом [1]. Мезопоры при этом присутствуют, но они имеют большой разброс по размерам. Их поверхность покрыта метильными группами, поскольку они гидролитически не отщепляются в ходе золь–гель процесса [20]. Материалы такого типа относятся к полиметилсилсесквиоксанам [34].

2. Формирование макропористой структуры

Присутствие макропор хорошо выявляется на снимках, полученных с помощью СЭМ. Они приведены на рис. 2в–2е. Макропористая структура формируется в обоих рассматриваемых случаях. Однако имеются кардинальные различия как в морфологии, так и в размерах макропор. В случае силиката, синтезированного с использованием ТНЕОС, можно видеть характерную ажурную структуру типа бинепрерывной (рис. 2в, 2г). Если прекурсором является ТНЕОМС, образуются макропоры существенно больших размеров (рис. 2д) и, что важно, замкнутые (рис. 2е). По своей морфологии такой материал можно отнести к пенам.

Следует отметить, что водорастворимые прекурсоры, а также ортокремниевая кислота и поликремниевые кислоты, формирующиеся после их гидролиза и конденсации соответственно [35], находятся в водном растворе, в котором протекает золь–гель процесс. Он идет параллельно с изменением агрегатного состояния блочного сополимера в реакционной смеси. Когда концентрация продуктов поликонденсации в присутствии темплата достигает некоторой критической величины, начинается экспоненциальный рост вязкости, завершающийся золь–гель переходом [36]. Желирование приводит к остановке всех процессов в растворе, включая перестройку органического темплата, что позволяет по структуре сформировавшейся неорганической матрицы судить о фазовом состоянии системы на момент золь–гель перехода. При этом представление о структурной организации блочного сополимера, удаленного при термической обработке, можно составить по структуре пор. В частности, наличие замкнутых макропор (рис. 2е) указывает на фазовое расслоение в системах, содержащих ТНЕОМС, в виде капель, а бинепрерывная структура (рис. 2г) — на трехмерную сетчатую структуру из переплетения водных и неводных каналов.

3. Формирование макропористой структуры во времени

Исследование проведено новым методом, в котором небольшие порции растворов, отобранные из реакционных смесей через разные промежутки времени, наносятся на стеклянные пластины. Получен ряд покрытий, характеризующих со-

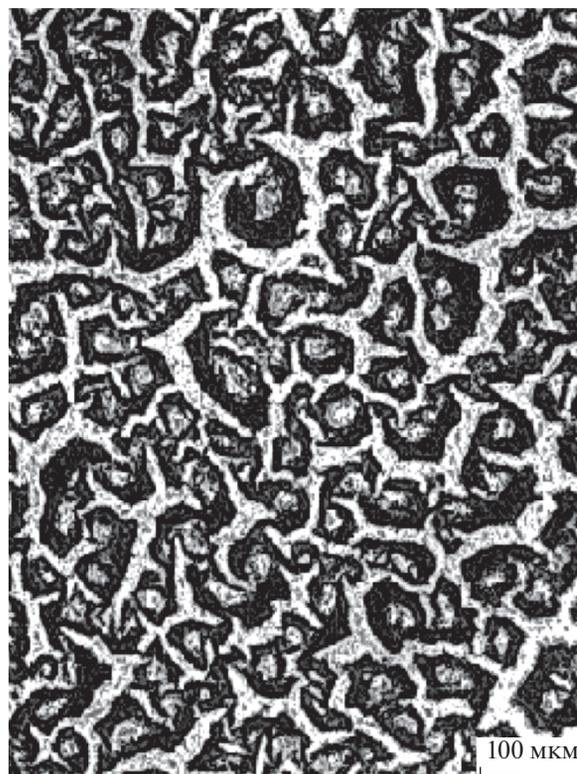


Рис. 3. Оптическая микрофотография покрытия на стеклянной пластине, полученного нанесением пробы из реакционной смеси при синтезе SBA-15.

стояние систем на разных стадиях золь–гель процесса.

На рис. 3 приведена фотография в оптическом микроскопе поверхности стеклянной пластины, на которую были нанесены несколько капель раствора из реакционной смеси с ТНЕОС, затем проведены двумерное центрифугирование и термическая обработка для полного удаления блочного сополимера и растворителей. Поэтому на этой микрофотографии представлено покрытие, состоящее преимущественно из силиката. Из ее сопоставления со снимками на рис. 2в и 2г, сделанными с помощью СЭМ, видно, что структура покрытия является двумерным аналогом бинепрерывной структуры SBA-15. Соответствие указывает на возможность исследования структурных особенностей и фазовых состояний систем, сформировавшихся в ходе темплатного синтеза силиката, с помощью предлагаемого метода.

Золь–гель синтез SBA-15 с помощью ТНЕОС протекает с высокой скоростью. Время желирования растворов не превышает 10–15 мин. Быстрое протекание процессов не дает возможности исследовать развитие макропористой структуры во времени. Это удастся сделать в случае формирования силиката в системах, содержащих ТНЕОМС, в которых конечное состояние дости-

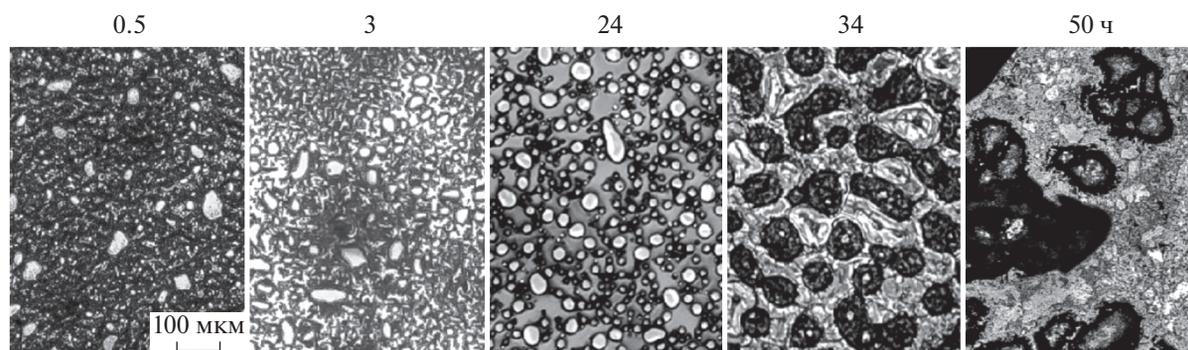


Рис. 4. Оптические изображения серии покрытий на стеклянной пластине, полученных нанесением проб из реакционной смеси при синтезе полиметилсилесквиоксана. Время, прошедшее после введения прекурсора THEOMS, указано над фотографиями.

гается через 2–3 сут. Резкое удлинение времени синтеза при переходе от THEOS к THEOMS объясняется меньшей реакционной способностью последнего из-за наличия только трех гидролитически отщепляющихся остатков этиленгликоля (рис. 1в), а не четырех, как в молекуле THEOS (рис. 1б) [19].

Серия снимков, сделанных на разных стадиях синтеза, приведена на рис. 4. Сопоставление морфологии покрытий, сформированных из проб, взятых через 34 и 50 ч после начала синтеза, что близко к завершению процесса в результате золь–гель перехода, с морфологией трехмерных аналогов на рис. 2д и 2е выявляет их неплохое соответствие. В первом случае видны изолированные отверстия, во втором – замкнутые поры. В пробах, взятых через 30 мин и 3 ч, находятся отдельные, преимущественно сферические частицы силиката, сформировавшиеся на начальных стадиях. Они затем обнаруживаются и на последующих снимках наряду с силикатом, сформировавшимся позже в виде отдельных областей. Последние, как показал анализ изображений, полученных при большем увеличении, состоят из соединенных мелких частиц, которые отдаленно напоминают фрактальную структуру материалов, синтезируемых золь–гель методом (рис. 2б).

Следует отметить достаточно хорошую однородность покрытий, сформированных на начальной стадии. Они в основном состоят из микро-размерных частиц. На снимке, сделанном через 24 ч, можно заметить изменения в морфологии. Покрытие наряду с отмеченными частицами включает также бесформенные образования. Через 34 ч морфология становится более выраженной. В покрытии видны отверстия, которые через 50 ч увеличиваются в размере.

4. Механизмы формирования макропористой структуры

Серия снимков, приведенных на рис. 4, позволяет проследить за структурными изменениями, происходящими со временем в реакционной смеси блочного сополимера с THEOMS после введения последнего, и, соответственно, составить представление о механизме протекающих процессов. На начальной стадии (30 мин и 3 ч) можно видеть образование силикатных частиц. Фазовое расслоение начинает выявляться через сутки, но морфологические особенности не позволяют однозначно отнести его к какому-то конкретному типу. Картина проясняется через 36 ч. Морфология покрытия, содержащего изолированные отверстия, указывает на механизм, в основе которого находится образование капель. Они, видимо, включают блочный сополимер, который удаляется при термической обработке. На их месте в структуре силиката оказываются макропоры (рис. 2д и 2е).

Фазовое расслоение реакционной смеси вызвано перестройками исходной мицеллярной фазы блочного сополимера P123, рассмотренными выше в разделе, посвященном формированию мезопор. Оно может протекать по бимодальному или спиноподальному механизму [16, 37, 38]. В первом случае расслоение начинается с появления (нуклеации) зародышей, последующий рост которых приводит к образованию капель жидкости или кристаллов. Анализ снимков, приведенных на рис. 2д, 2е и 4, позволяет сделать вывод, что этот механизм реализуется в системах с прекурсором THEOMS. Спиноподальное расслоение, которое наблюдается реже, вызывается локальными флуктуациями температуры, приводящими к появлению областей большей и меньшей плотности. Они со временем трансформируются в бинапрерывную структуру. Ее наличие обнаруживается в системах на основе THEOS (рис. 2в, 2 г и 3).

Следует обратить внимание на тот факт, что THEOS и THEOMS значительно различаются по реакционной способности [20]. Первый гидролизует с высокой скоростью при введении в водный раствор, а второй – существенно медленнее. Реакция гидролиза является экзотермической, сопровождающейся значительным тепловыделением [1, 2]. Поскольку золь–гель процесс при введении THEOS протекает за короткое время, в этом случае наблюдается заметный разогрев растворов, достигающий 10–15°C [36, 39]. Исходный раствор, содержащий блочный сополимер P123, имеет высокую вязкость. Хотя он интенсивно перемешивается после введения прекурсора, гомогенного распределения THEOS удастся достичь только через какое-то, достаточно продолжительное, время. На этом временном промежутке в объеме реакционной системы создаются потоки, имеющие разную температуру, которые обуславливают появление локальных как концентрационных, так и термических флуктуаций. Они, по всей видимости, определяют направленность фазового расслоения по спиновальному механизму, протекание процессов по которому приводит к образованию бинепрерывной структуры.

Гидролиз THEOMS также сопровождается тепловыделением, но оно меньше по величине, так как в его молекуле имеются не четыре, а только три гидролизующиеся группы. Пониженная реакционная способность обуславливает замедление золь–гель процесса, который существенным образом растягивается во времени. Поэтому заметного разогрева растворов после введения прекурсора не наблюдается.

Другое важное различие также определяется структурой прекурсоров. THEOMS, содержащий метильную группу (рис. 1в), проявляет более высокую поверхностную активность в сравнении с THEOS, у которого такая группа отсутствует (рис. 1б). Благодаря ей THEOMS адсорбируется на поверхности, встраиваясь в мицеллы блочного сополимера. Совокупность отмеченных различий между двумя прекурсорами – тепловыделение и адсорбция – являются, видимо, причиной того, что фазовое расслоение в реакционных смесях с THEOMS протекает по иному – бинадальному – механизму.

ВЫВОДЫ

Цель работы заключалась в изучении механизмов формирования макропор в бимодальных силикатах, синтезированных по протоколу, предложенному для получения SBA-15, но с использованием двух разных прекурсоров. При замене их друг на друга, как было установлено ранее, происходят кардинальные изменения на всех структурных уровнях, включая мезопоры и макропоры. В статье предложен новый простой метод, ко-

торый позволяет проследить за происходящими изменениями макропористой структуры во времени. Он заключается в отборе пробы из реакционной смеси, которая наносится на поверхность стеклянной пластины, а затем термически обрабатывается для удаления органического темплата, как в случае синтеза SBA-15. Остающееся силикатное покрытие, как следует из сходства структуры конечных состояний, является его двумерным аналогом. На этом основании предполагается, что и состояния покрытий, сформированных из проб, взятых в ходе золь–гель синтеза, могут являться отражением структурной организации реакционной смеси на разных временных отрезках. Метод, однако, применим только для систем, в которых золь–гель процесс протекает медленно. Представлены результаты по изучению изменений в реакционной системе с прекурсором, содержащим метильную группу. Установлено, что формирование и развитие макропористой структуры в ней происходит через фазовое расслоение по бинадальному механизму. Обсуждаются также особенности быстропротекающего процесса золь–гель синтеза с участием другого прекурсора, в случае которого наблюдается спиновальный механизм фазового расслоения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-53-52016-МНТ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing. Boston: Academic Press, 1990.
2. *Pierre A. C.* Introduction to Sol–Gel Processing. Boston: Kluwer, 1998.
3. *Ying J.Y., Mehnert C.P., Wong M.S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. P. 56.
4. *Soler-Illia G.J.A.A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J.* // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 4093.
5. *Trewyn B.G., Slowing I.I., Giri S., Chen H.-T., Lin V.S.-Y.* // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. P. 846.
6. *Wan Y., Zhao D.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 2821.
7. *Melde B.J., Johnson B.J., Charles P.T.* // *Sensors.* 2008. V. 8. P. 5202.
8. *Pagliaro M.* Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009.
9. *Lu A.-H., Zhao D., Wan Y.* Nanocasting. A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2010.
10. *Zhao D., Wan Y., Zhou W.* Ordered Mesoporous Materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
11. *Colombo P., Vakifahmetoglu C., Costacurta S.* // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. P. 5425.
12. *Guliyants V.V., Carreon M.A., Lin Y.S.* // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 235. P. 53.

13. *Petkovich N.D., Stein A.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 3721.
14. *Yang X.-Y., Leonard A., Lemaire A., Tian G., Su B.-L.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 2763.
15. *Zhao D., Yang P., Huo Q., Chmelka B.F., Stucky G.D.* // Curr. Opin. Solid State Mat. Sci. 1998. V. 3. P. 111.
16. *Triantafyllidis C., Elsaesser M.S., Husing N.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 3833.
17. *Taguchi A., Schuth F.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 77. P. 1.
18. *Постнова И.В., Chen L.-J., Щипунов Ю.А.* // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 255.
19. *Постнова И.В., Chen L.-J., Щипунов Ю.А.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 262.
20. *Shchipunov Y., Postnova I., Sarin S.* // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 3369.
21. *Zholobenko V.L., Khodakov A.Y., Imperor-Clerc M., Durand D., Grillo I.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 142. P. 67.
22. *Linton P., Rennie A.R., Alfredsson V.* // Solid State Sci. 2011. V. 13. P. 793.
23. *Blin J.L., Imperor-Clerc M.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 4071.
24. *Nakanishi K.* // J. Porous Mater. 1997. V. 4. P. 67.
25. *Ruthstein S., Schmidt J., Kesselman E., Talmon Y., Goldfarb D.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3366.
26. *Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 6024.
27. *Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D.* // Science. 1998. V. 279. P. 548.
28. *Wanka G., Hoffmann H., Ulbricht W.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 4145.
29. *Soler-Illia G.J.A.A., Crepaldi E.L., Grosso D.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2003. V. 8. P. 109.
30. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.-W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834.
31. *Postnova I., Sarin S., Silant'ev V., Shchipunov Y.* // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. P. 549.
32. *Постнова И.В., Ha C.-S., Щипунов Ю.А.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 324.
33. *Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 1409.
34. *Shchipunov Y.A.* // Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008. P. 75.
35. *Shchipunov Y.A.* // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 268. P. 68.
36. *Nakanishi K., Soga N.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 74. P. 2518.
37. *Nakanishi K.* // Hierarchically Structured Porous Materials. From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science / Ed. by Su B.L., Sanches C., Yang X.Y. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. P. 241.
38. *Shchipunov Y.A., Karpenko T.Y.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 3882.